Beiträge zur Kenntnis der Aldehydine und der Azimide.

Inaugural - Dissertation

die

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königlichen Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Donnerstag, den 22. Dezember 1904, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

Paul Schwarz

aus Mährisch-Ostrau

öffentlich verteidigen wird.

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Cand. phil. Hans Eggeling,

Herr Cand. phil. Paul Engler.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1905

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0055

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1903/04 und im Sommersemester 1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei ihrer Ausführung, sowie für das mir entgegenbrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozenten Dr. W. Herz

sowie Herrn

Assistenten Dr. K. Löffler

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

verpflichtet, deren ausserordentliches Wohlwollen und deren Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Auch spreche ich Herrn

Dr. G. Baumann

für das Interesse, das er mir stets bewies, meinen wärmsten Dank aus.

Die Chemie der Benzolderivate, die sich auf die Konstitutionstheorie Kekulés stützt, hat in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts einen Aufschwung genommen, wie er an der Entwickelung keiner anderen Wissenschaft zu beobachten war. Beispiellos sind die Anregungen und Erfolge gewesen, welche Wissenschaft und Technik durch die Kekulé'sche Theorie gewonnen haben, die, wie A. W. v. Hoffmann gelegentlich der Kekuléfeier der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 11. März 1890 in seiner Festrede treffend zum Ausdruck brachte[1]), „ein Beispiel dafür sei, wie ein einziger grosser Gedanke fähig ist eine ganze Wissenschaft zu durchdringen, diese Wissenschaft in kurzer Zeit über Jahrzehnte hinaus zu beflügeln, ja kommenden Geschlechtern in dem Labyrinthe der Naturerscheinungen als Ariadnefaden zu dienen, so dass dem Glücklichen, welcher diesen fruchtbaren Gedanken gedacht hat, der Ruhm gehört, nicht nur seine Zeitgenossen mit sich fortgerissen zu haben, sondern auch weit über die kurze Dauer seiner eigenen Arbeitszeit hinaus an der Arbeit der in der Wissenschaft weiter bauenden beteiligt zu bleiben und ihre Triumphe mitzufeiern."

Kekulé hat in seiner Benzoltheorie im Jahre 1865 zuerst dem Gedanken Ausdruck gegeben[2]), dass die Atome des Kohlenstoffs nicht nur einfache und verzweigte Ketten, sondern auch Ringe bilden können. Die Theorie ist so bekannt, dass auf ihre Darlegung an dieser Stelle wohl ver-

---

[1]) Berichte **23**, 1269.

[2]) Bulletin de la Société Chimique de Paris, **27**, I. 1865.

zichtet werden kann. An dem Ausbau der Kekulé'schen Theorie hatten A. Ladenburg und A. v. Baeyer den grössten Anteil. Erwähnt sei noch, dass Kekulé seine Anschauung über die Konstitution des Benzolringes der Ableitung von Isomeriefällen zu Grunde legte und die so gewonnenen Schlüsse mit der Erfahrung verglich, während umgekehrt Ladenburg[1]) die Erfahrungen über die Isomerie der Substitutionsprodukte in scharfsinniger Weise zu Rückschlüssen auf die Konstitution des Benzols benutzte.

Auch den Nachweis, dass alle sechs Wasserstoffatome des Benzolringes gleichwertig sind, verdanken wir Ladenburg[2]), ebenso den Beweis, dass zu einem Wasserstoffatom zwei Paare von symmetrisch gebundenen anderen Wasserstoffatomen in jedem Benzolring existieren.

Die Tatsache, dass von allen Disubstitutionsprodukten des Benzols drei isomere Modifikationen vorhanden sind, hat zu ihrer Einteilung nach ihrer Zusammengehörigkeit in drei grosse Klassen geführt; man bezeichnet sie je nach der Stellung der Substituenten im Benzolring als Ortho- Meta- oder Paraderivate.

Die Stellung der Substituenten lässt sich nach verschiedenen Methoden experimentell nachweisen und die „Ortsbestimmung" ist durch zahlreiche Arbeiten Ladenburgs und anderer Forscher in vielen Fällen ausgeführt worden.

Trotz des genetischen Zusammenhanges der meisten isomeren Benzolderivate, ist ihr Verhalten gegen gewisse Reagentien oft ein grundverschiedenes. Besonders charakteristisch sind in dieser Beziehung die aromatischen Diamine in ihrem Verhalten gegen organische Säuren, gegen Aldehyde und gegen salpetrige Säure. Ich will zunächst auf die Einwirkung der letzteren auf die aromatischen Diamine etwas näher eingehen.

---

[1]) Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876.

[2]) Ladenburg, Berichte 7, 1684.

Während die Meta- und Paradiamine bei der Einwirkung von salpetriger Säure braune Farbstoffe aus der Gruppe der Amidoazokörper liefern, die durch Zusammentritt mehrerer Molekule des Diamins entstehen[1]), verläuft die Einwirkung auf Orthodiamine wesentlich anders. Man erhält wie zuerst von Ladenburg nachgewiesen wurde, farblose, äusserst beständige Substanzen, welche Kochen mit Säuren oder Alkalien oder Erhitzen auf höhere Temperaturen ohne Zersetzung vertragen und sich in dieser Beziehung von den Diazokörpern, die sich, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Meta- und Paradiamine bilden, scharf unterscheiden.

Schon im Jahre 1860 hatte A. W. v. Hoffmann aus Nitrophenylendiamin und salpetriger Säure eine Verbindung

$$C_6H_4N_4O_2$$

erhalten, welche eine bei 211° unzersetzt schmelzende Säure war[2]), die ihrem chemischen Verhalten nach nicht mit den Diazoverbindungen übereinstimmte.

Peter Griess hatte ferner gemeinschaftlich mit Caro nachgewiesen[3]), dass Phenylendiamin durch salpetrige Säure als Hauptprodukt einen braunen Farbstoff, das Phenylenbraun, lieferte, welches von den Autoren als Triamidoazobenzol bezeichnet wurde, sich jedoch wesentlich von den Diazoverbindungen unterschied. Jedenfalls liess sich aus diesen geringen Tatsachenmaterial keine genaue Kenntnis der Reaktion erzielen. Ladenburg wiess durch seine grundlegenden Untersuchungen über „Derivate von Diaminen“ zuerst nach[4]), dass sich die Orthoverbindungen genau so wie das Nitrophenylendiamin, welches von Hoffmann[2]) angewendet wurde, verhalten, während die Metaverbindungen als Hauptprodukt dem Phenylenbraun analoge Verbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure liefern.

---

[1]) Ladenburg, Berichte 9, 222. Griess und Caro. Zeitschrift für Chemie 1867, 278.

[2]) Annalen der Chemie u. Pharmazie. CXV, 249.

[3]) Zeitschrift für Chemie 1867, 278.

[4]) Berichte 9, 219.

Ladenburg untersuchte zunächst die Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluylendiamin und erklärte diese Reaktion durch die Gleichung:

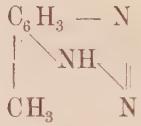
$$C_7H_{10}N_2 + HNO_2 = C_7H_7N_3 + 2H_2O.$$

Die von A. W. v. Hoffmann beschriebene Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthodiamidonitrobenzol (Nitrophenilendiamin) wurde ebenfalls von Ladenburg eingehend geprüft und war durch die Gleichung

$$C_6H_7N_3O_2 + HNO_2 = C_6H_4N_4O_2 + 2H_2O$$

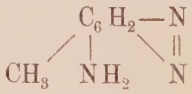
aufgeklärt. Den aus Toluylendiamin erhaltenen Körper benannte Ladenburg Amidoazotoluylen, und erklärte dementsprechend die Hoffmann'sche Verbindung als Nitroamidoazophenylen.

Die Frage der Constitution dieser interessanten Körper suchte Ladenburg zunächst zu beantworten, indem er sie entweder als Diazoverbindungen auffasste (Formel I).



(Formel I)

oder, ähnlich wie beim Uebergang von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol, eine isomere Verwandlung annahm. (Formel II)



(Formel II)

Peter Griess stellte später[1]) die nachstehende Konstitutionsformel für das Ladenburg'sche Amidoazotoluylen auf:

---

[1]) Berichte **15**, 1878.

und schlug für die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamine entstehenden Körper die Bezeichnung **Azimide** vor, die auch allgemein angenommen wurde.

Durch die eingehenden Untersuchungen, welche Nölting und Abt[1]) zur genaueren Aufklärung der Konstitution der Azimide ausführten, wurde jedoch bewiesen, dass die Ladenburg'sche Konstitutionsformel grössere Wahrscheinlichkeit besitzt, wie die von Peter Griess aufgestellte. Nach der Griess'schen Formel sollten monosubstituierte Orthodiamine keine Azimidoverbindungen liefern können. Dementsprechend mussten, wenn die Ladenburg'sche Konstitutionsformel richtig ist, auch die monosubstituierten Orthodiamine Azimide geben, die mit den aus den Azimidoverbindungen der Muttersubstanzen durch Substitution eines Wasserstoffes erhaltenen identisch oder isomer sein mussten. Die von Nölting und Abt durchgeführten Untersuchungen fielen zu gunsten der Ladenburg'schen Konstitutionsformel aus. Nölting und Abt erhielten aus dem Aethylazimidotoluol, welches leicht rein zu erhalten ist, durch Einwirkung von Natriumnitrit ein äthyliertes Azimidotoluol, ein dem Azimidotoluol in seinem chemischen Verhalten sehr ähnliches Präparat. Durch Aethylierung des Ladenburgschen Azimidotuluols[2]) erhielten Nölting und Abt einen Körper, welcher sich mit dem vorher aus Aethylazimidotoluol dargestellten aethylierten Azimidotuluol als vollständig identisch erwies. „Schmelzpunkt, Habitus und allgemeines Verhalten waren die gleichen; auch die Platindoppelsalze waren nicht zu unterscheiden“ schreiben Nölting und Abt in der bezüglichen Arbeit[3]).

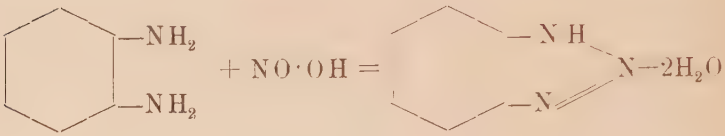
---

[1]) Berichte **20**, 2999.

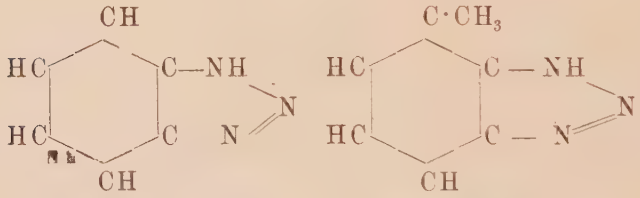
[2]) Berichte **20**, 3000.

[3]) Nölting und Abt, Ueber die Konstitution der Azimidoverbindungen, Berlin 1887.

Dadurch war die Ladenburg'sche Konstitutionsformel der Azimide durch das Experiment bewiesen. Die Bildung der Azimide geht daher nach der folgenden allgemeinen Gleichung vor sich:



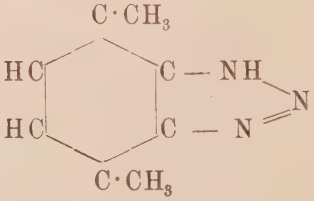
Dieser Gleichung entsprechend kommen den von Ladenburg dargestellten Körpern Azimidobenzol und Azimidotoluol nachstehende Konstitutionsformel zu:



Azimidobenzol
$C_6H_5N_3$

Azimidotoluol
$C_7H_7N_3$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Xylylendiaminchlorhydrat erhielt ich das Azimidoxylol, dessen Darstellung im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben ist. Diesem Körper, der auch seinem chemischen Verhalten nach den von Ladenburg dargestellten Azimiden vollständig analog ist käme daher die nachstehende Konstitutionsformel zu:



In ganz ähnlicher Weise wie im Verhalten gegen salpetrige Säure unterscheiden sich die aromatischen Orthodiamine bei der Einwirkung von Aldehyden von ihren Meta- und Paraisomeren. Die Orthodiamine liefern bei der Einwirkung von Aldehyden beständige Basen, die von Ladenburg „Aldehydine“ benannt wurden, während aus den Meta- und Paradiaminen sehr unbeständige, durch Säuren sofort spaltbare Verbindungen entstehen. Ladenburg hat dieses Verhalten der aromatischen Orthodiamine zu einer charakteristischen Reaktion auf diese Körperklasse ausgebildet, auf welche weiter unten noch zurückgekommen werden soll.

Schon im Jahre 1877 hatte Ladenburg eine Base aus Orthotoluylendiamin und Bittermandelöl dargestellt und unter dem Namen „Dibenzylidentoluylendiamin“ beschrieben, doch hatte er damals noch nicht erkannt, dass es sich um eine für die Orthodiamine charakteristische Kondensation handelte, da ja schon früher[1]) auch aus Meta- und Paradiaminen mit Aldehyden Verbindungen erhalten wurden, die allerdings nur schwach basische Eigenschaften zeigten und sehr unbeständig waren. Knapp ein halbes Jahr später veröffentlichte Ladenburg bereits eine Arbeit: „Ueber die Aldehydine, eine neue Klasse von Basen[2]).“ In dieser Arbeit wies Ladenburg zuerst auf die grosse Beständigkeit dieser Basen hin und zeigte, dass dieselben wohlcharakterisierte Salze liefern, während bei den aus Meta- und Paradiaminen durch Einwirkung von Aldehyden gewonnenen Körpern Salze und sonstige Derivate nicht darstellbar waren. Ladenburg arbeitete damals nach einer Methode, die später von ihm selbst wesentlich abgeändert wurde und die darin bestand, dass er das Orthodiamin selbst mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge des Aldehyds längere Zeit (bis zu 20 Stunden) in einem offenen Gefässe auf 140° erhitzte. Die erhaltene Masse wurde in heissem Alkohol gelöst, die sich beim Erkalten abscheidenden gelben Krystalle

---

[1]) Schiff, Jahresbericht 1865, 429.

[2]) Ladenburg, Berichte **11**, 590.

von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser salzsauren Lösung wurden beim Erkalten farblose, lange Nadeln des salzsauren Aldehydins gewonnen. Bei diesem Verfahren war die Ausbeute ziemlich gering und betrug nur 40—45 Prozent des angewandten Diamins. Nach dieser Methode hat Ladenburg sowohl Phenylendiamin als auch Toluylendiamin mit einer ganzen Reihe von Aldehyden zur Kondensation gebracht.

Dieselbe Methode wurde auch von Ladenburg benutzt um eine experimentelle Reaktion zur Erkennung von Orthodiaminen ihren Isomeren gegenüber abzuleiten, welcher er in dem Satze Ausdruck gab „dass das Chlorhydrat eines Orthodiamins, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen auf 100—120° einige Minuten erwärmt wird, deutlich Salzsäure entwickelt, während dies bei den Meta- und Paradiaminen nicht der Fall ist[1])."

Diese Reaktion haben Ladenburg und viele andere durch eine grosse Anzahl von Belegversuchen geprüft und dieselbe hat sich als die wichtigste Methode für die Ortsbestimmung der aromatischen Diamine erwiesen.

Eine andere, ebenfalls von Ladenburg stammende Methode der Darstellung von Aldehydinen besteht darin, dass das trockene Chlorhydrat des Orthodiamins mit dem Aldehyd bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung erwärmt wird. Jedoch auch bei dieser Methode ist die Ausbeute eine verhältnismässig geringe.

Schon kurze Zeit darauf im August 1778, gelang es Ladenburg die erwähnten Methoden zur Darstellung der Aldehydine vsrblüffend einfach zu gestalten. Er fand nämlich, dass die Bildung der Aldehydine schon beim Schütteln verdünnter wässeriger Lösungen eines Orthodiaminchlorhydrates mit dem Aldehyd unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Zunächst entstehen in den meisten Fällen zähe Massen, die nach längerem Stehen sich ziemlich rasch in das farblose

[1]) Berichte **11**, 600.

krystallinische Chlorhydrat der neuen Base verwandeln. Man erhält auf diese Weise eine Ausbeute, welche fast mit der Theorie übereinstimmt. Durch das notwendige wiederholte Umkrystallisieren verringert sich zwar die Ausbeute, beträgt aber in den meisten Fällen immerhin noch 70 Prozent der theoretischen, während bei den oben angeführten beiden anderen Methoden die Ausbeute in keinem Falle 50 Prozent überschritt.

Nach dieser so einfachen Ladenburg'schen Methode wurde eine grosse Anzahl von Aldehydinen dargestellt. Ladenburg und Engelbrecht beschäftigten sich zunächst mit dem Phenylbenzaldehydin[1]) und dem Phenylfurfuraldehydin. In einer Arbeit von Ladenburg und Rügheimer wird das Tolufurfuraldehydin eingehend beschrieben, ebenso die Einwirkung von Anisaldehyd auf Phenylendiamin und auf Toluylendiamin. Ich will gleich jetzt erwähnen, dass ich im Anschluss an die letztere Arbeit die Einwirkung von Anisaldehyd auf Xylylendiamin durchgeführt habe, die im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben wird.

Von den weiteren Arbeiten auf dem Gebiet der Aldehydine sind zunächst diejenigen Hinsbergs[2]) zu erwähnen, der sich, in Anschluss an die bezüglichen Arbeiten Ladenburgs, bemühte, die Konstitution dieser Körperklasse aufzuklären. Auf diese Arbeit komme ich noch weiter unten bei Besprechung der Konstitution der Aldehydine zurück. Eine weitere Arbeit Hinsbergs beschäftigt sich eingehend mit Kondensationen von Orthodiaminen und Aldehyden der Fettsäuren[3]). Die Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Phenylendiam wird von Lassar-Cohn beschrieben[4]). Lassar-Cohn gibt jedoch an, dass sich eine Base von der Formel

$$C_{10}H_{14}N_2$$

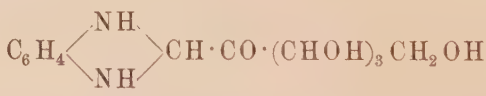
[1]) Berichte **11**, 1653.
[2]) Ber. **19**, 2025.
[3]) Ber. **20**, 1585.
[4]) Ber. **22**, 2725.

bildet, die demnach eine Ausnahme von der Regel darstellen würde, da sie sich nur durch Kondensation je eines Moleküls des Diamins und des Aldehyds erklären liesse, während nach Ladenburg ein Molekül des Diamins mit zwei Molekülen des Aldehyds zusammentritt. Durch die Arbeiten von Hinsberg und Funcke[1]), welche die Versuche Lassar-Cohns nachprüften, wurde jedoch bewiesen, dass die Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Phenylendiamin denselben Reaktionsverlauf zeigt wie er bei der Einwirkung anderer Aldehyde zu beobachten ist und dass demgemäss eine Base von der Formel

$$C_{10}H_{12}N_2$$

entsteht.

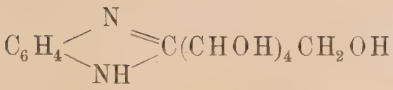
Eine interessante Arbeit auf diesem Gebiete führte P. Griess durch, der eine Kondensation des Traubenzuckers, welcher doch ebenfalls eine Aldehydgruppe enthält, mit Ortho-Phenylendiamin versuchte[2]). Griess erhielt bei Durchführung dieser Kondensation einen Körper, der sich analog den Aldehydinen durch grosse Beständigkeit auszeichnete und dem er den Namen Glucoorthodiamidobenzol beilegte. Als Konstitutionsformel dieses Körpers nahm Griess die folgende an:



Hinsberg und Funcke teilen jedoch die Griess'sche Ansicht über die Konstitution des Glucoorthodiamidobenzol nicht, sondern nehmen an, dass der Traubenzucker bei der Kondensation mit Phenylendiamin wie ein einfacher einwertiger Aldehyd wirkt. Dementsprechend stellten sie nachstehende Konstitutionsformel für das Glucoorthodiamidobenzol auf:

---

[1]) Ber. **26**, 3092.
[2]) Ber. **20**, 2208.



Für diese Annahme spricht insbesondere die grosse Beständigkeit des Körpers und das sonstige den Aldehydinen ähnliche Verhalten.

Von den übrigen neueren Arbeiten, die zur Darstellung von Aldehydinen führten, ist noch zunächst diejenige von Fischer und Wreszinsky[1]) zu erwähnen, welche die Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodiamine behandelt. Hinsberg und Funcke beschrieben eingehend die Einwirkung der aromatischen Nitroaldehyde sowie verschiedener aliphatischer Aldehyde[2]) auf die Orthodiamine.

Eine Kondensation von Salicylaldehyd mit Orthotoluylendiamin hat bereits Ladenburg[3]) im Jahre 1878 versucht. Er fand damals, dass die beiden Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, wobei eine Wasserabscheidung zu bemerken ist.

Ladenburg kannte damals noch nicht die ein halbes Jahr später[4]) von ihm gefundene einfachste Methode zur Darstellung der Aldehydine, die darin besteht, dass man eine verdünnte Lösung des salzsauren Orthodiamins direkt mit dem Aldehyd in Berührung bringt und durchschüttelt.

Ladenburg erhielt damals einen Körper, für den er die Formel:

$$C_{28}H_{22}N_2O_3$$

aufstellte und von dem er annahm, dass derselbe durch Kondensation von einem Molekül des Diamins mit drei Molekülen des Aldehyds unter Austritt von drei Molekülen Wasser entstanden sei. Ladenburg gibt aber zu, dass in diesem Falle die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen sei, dass er es damals mit einem Gemenge zu tun hatte.

---

[1]) Ber. **25**, 2711.
[2]) Ber. **27**, 2187.
[3]) Ber. **11**, 596.
[4]) Ber. **11**, 1653.

Er schreibt in seiner diesbezüglichen Abhandlung[1]): „Die Annahme der Existenz eines solchen Körpers

$$C_{28}H_{22}N_2O_3$$

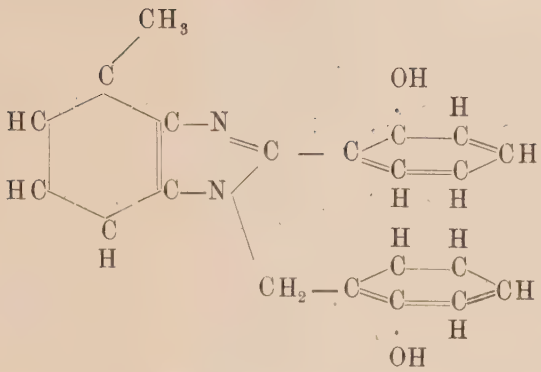
hat jedoch einstweilen so geringe Wahrscheinlichkeit, dass ich derselben keinen grossen Wert beilege und die Möglichkeit, dass hier ein Gemenge vorhanden sei, nicht bestreiten will. Jedenfalls zerlegt sich die Substanz sehr leicht, reduziert Silberlösung beim Kochen und liefert beim Erwärmen mit Salzsäure reichliche Mengen von Salicylaldehyd." Diese von Ladenburg beschriebenen Eigenschaften stimmen absolut nicht mit den Eigenschaften der Aldehydine überein, die sich doch gerade durch grosse Beständigkeit auszeichnen. Ich glaube eine Aufklärung dieses Widerspruches dadurch geben zu können, dass ich annehme, dass das von Ladenburg seinerzeit (1878) angewendete Orthotoluylendiamin nicht rein war, sondern wahrscheinlich aus einem Gemenge der Orthoverbindung mit ihren Meta- und Paraisomeren bestand. Meine im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschriebenen Versuche haben ergeben, dass sich das Salicylaldehyd gegen Orthotoluylendiamin vollständig analog dem Benzaldehyd verhält. Ich hatte allerdings Gelegenheit vollständig reines Orthotoluylendiaminchlorhydrat zu beziehen und konnte ich auch die schöne Ladenburg'sche Darstellungsmethode für Aldehydine (durch Schütteln einer wässerigen Lösung des Orthodiaminchlorhydrates mit dem Aldehyd), die damals noch nicht bekannt war, anwenden. Ich erhielt (vergl. experimentellen Teil) glatt einen Körper, welcher der Formel

$$C_{21}H_{18}N_2O_2$$

entsprach, der sich vollständig analog den bereits bekannten Aldehydinen verhielt und insbesondere die grosse Beständigkeit dieser Körperklasse zeigte. Als Konstitutionsformel dieses „Tolusalicylaldehydins" muss ich die nachstehende annehmen:

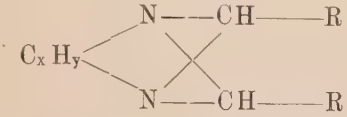
---

[1]) Ber. **11**, 590.

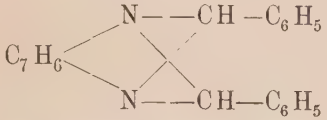


die derjenigen anderer Aldehydine vollständig entspricht.

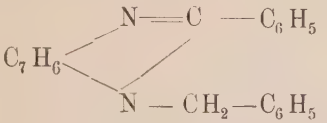
Die Konstitution der Aldehydine hat zunächst der Entdecker dieser Körperklasse, Ladenburg, selbst zu erforschen versucht. Ladenburg nahm als Konstitutionsformel



an[1]). Diese Formel wäre wohl geeignet gewesen, die grosse Beständigkeit der Aldehydine gegen Säuren zu erklären; sie wird jedoch von Ladenburg selbst als eine hypothetische[2]) bezeichnet. Entgegen dieser Anschauung fasste Hinsberg[3]) die Aldehydine als substituierte Amidine auf und nahm an, dass z. B. das Tolubenzaldehydin, dem Ladenburg die Formel

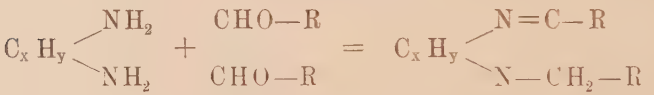


zuschrieb, ein benzyliertes Anhydrobenzdiamidotuol sei und dass dementsprechend diesem Körper die Formel

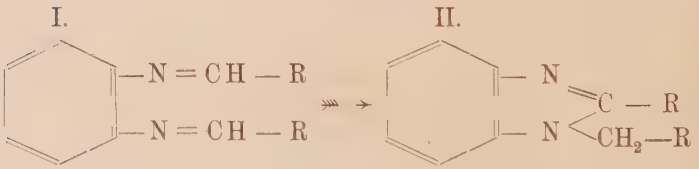


[1]) Ber. **9**, 590.
[2]) Ber. **9**, 595.
[3]) Ber. **19**, 2025.

zukomme. Den Beweis für diese Annahme führte Hinsberg, indem er das Anhydrobenzoldiamidotoluol, welches er durch Zusammenschmelzen von m-p-Toluylendiamin mit Benzoësäure erhielt, mittels Benzylchlorid in die Monobenzylverbindung überführte. Das entstehende Produkt erwies sich in Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit dem Tolubenzaldehydin. Hinsberg schloss von dem Tolubenzaldehydin auf alle übrigen Aldehydine und sprach die Ansicht aus, dass dieselben durchwegs als substituierte Amidine aufzufassen seien. Dementsprechend musste ihre Bildung auf nachstehende Gleichung zurückzuführen sein.



In einer späteren Arbeit[1]) wies Hinsberg an einer Reihe von Versuchen nach, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf Orthodiamine zunächst ein echtes Aldehydderivat entsteht. Dieses Aldehydderivat geht erst durch Umlagerung eines Wasserstoffatoms in das Aldehydin über. Aus den nachstehenden Konstitutionsformeln ist die Art der Umlagerung leicht zu ersehen:



Es ist auch in der Tat gelungen, bei der Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd auf Orthotoluylendiamin ein nach Formel I zusammengesetztes Zwischenprodukt zu isolieren. (Hinsberg).

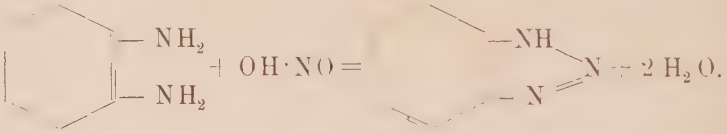
[1]) Ber. **20**, 1585.

Ich habe im Anschluss an die zahlreichen einschlägigen Arbeiten von Ladenburg, Hinsberg und anderen die Einwirkung von Orthooxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) und von Paraoxybenzaldehyd auf Orthotoluylendiamin, sowie die Einwirkung von Anisaldehyd auf Xylylendiamin, zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchungen, sowie derjenigen, welche die Einwirkung von salpetriger Säure auf Xylylendiamin betreffen, wird im experimentellen Teil dieser Arbeit berichtet.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthoxylylendiamin.

Das Verhalten der aromatischen Orthodiamine gegen salpetrige Säure ist ein äusserst charakteristisches. Schon im Jahre 1876 hat Ladenburg, wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erwähnt wurde, gezeigt[1], dass sich die aromatischen Orthodiamine bei der Einwirkung von salpetriger Säure grundverschieden von ihren meta- und para-Isomeren zeigen. Nach Ladenburgs Untersuchungen verläuft die Reaktion nach der folgenden allgemeinen Gleichung:



Die bei dieser Reaktion entstehenden Körper, welche Azimide genannt werden, zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus und unterscheiden sich gerade darin ganz besonders von den leichtveränderlichen Diazoverbindungen, welche aus Meta- und Paradiaminen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthophenylendiamin hat, wie schon erwähnt, zuerst Ladenburg be-

[1] Ber. 9, 219.

schrieben[1]), ebenso die Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluylendiamin. Das bei der letzteren Reaktion entstehende Azimidotoluol wurde von Nölting und Abt, die auch interessante Beiträge zur Konstitution der Azimide lieferten, eingehend studiert[2]).

Ich habe nun eine Kondensation von Orthoxylylendiamin mit salpetriger Säure versucht und kann mitteilen, dass dieselbe analog den von Ladenburg durchgeführten Kondensationen verlaufen ist.

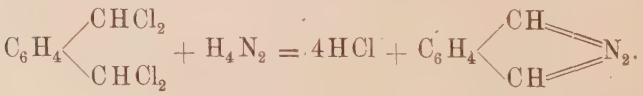
Ziemliche Schwierigkeiten bereitete mir die Darstellung grösserer Mengen von reinem salzsauren Orthoxylylendiamin. Es sei mir daher gestattet die Darstellung dieses Körpers etwas eingehender zu behandeln.

Als Ausgangsmaterial wurde das reine käufliche Orthoxylol vom Siedepunkte 142° verwendet, welches kurz vor der Verarbeitung frisch destilliert wurde. Das Orthoxylol wird zunächst in Tetrachlororthoxylol übergeführt, indem man es in einem grossen Kolben am Rückflusskühler erst auf 140°, später auf 160—170° erwärmt und gleichzeitig reines trockenes Chlorgas einleitet. Das Chlorgas wird am besten nach der gewöhnlichen Methode aus Salzsäure und Braunstein erzeugt. Man lässt es, bevor man es in das Orthoxylol einleitet, zwei Waschflaschen passieren, von denen die erste Wasser, die zweite konzentrierte Schwefelsäure enthält. Es empfiehlt sich noch eine dritte leere Waschflasche einzuschalten, da es schwer ist, bei der langen Dauer der Operation den Chlorstrom ganz regelmässig zu gestalten und es leicht vorkommt, dass die im Kolben befindliche Flüssigkeit zurücksteigt. Man leitet, wie schon Hjelt[3]) angibt, solange Chlorgas ein, bis die Gewichtszunahme vier Atomen Chlor entspricht. Diese Operation nimmt bei intensivem Sonnenlicht etwa 12 Stunden, bei stark zerstreutem Licht jedoch mehrere Tage in Anspruch. Beim Erkalten des

[1]) Ber. **9**, 219.
[2]) Ber. **20**, 2999.
[3]) Ber. **18**, 2879.

Kolbeninhalts erhält man eine von einem Oele durchtränkte Krystallmasse. Diese bringt man in einen weiten Destillationskolben, dessen Rohr kurz abgeschnitten ist und an welchen man ein weites Rohr durch einen gut passenden Korkstopfen anschliesst. Die Krystallmasse wird nun der trockenen Destillation unterworfen. Zunächst findet eine geringe Zersetzung und Verkohlung statt, wobei sich starke Salzsäuredämpfe entwickeln. Zwischen 120 und 150 Grad gehen geringe Mengen eines Oeles über, das hauptsächlich Chlorsubstitutionsprodukte des Xylols mit weniger als vier Atomen Chlor enthält. Zwischen 280° und 290° destilliert jedoch der grösste Teil der Krystallmasse unzersetzt über und wird in einer Vorlage aufgefangen. Da ein Teil des Destillats bereits im Destillationsrohr erstarrt, tut man gut dasselbe zeitweilig ein wenig anzuwärmen, um ein Verstopfen desselben zu verhindern. Nachdem die Hauptmenge der Krystallmasse überdestilliert ist, muss man die Erwärmung des Destillationskolbens sofort unterbrechen, da sonst Teile der teerartigen Rückstände mit übergehen. Das in der Vorlage erstarrte Destillat wird zunächst stark abgekühlt und dann durch wiederholtes Pressen von den öligen Bestandteilen befreit. Durch Umkrystallisieren aus Aether erhält man das Tetrachlororthoxylol in grossen farblosen Krystallen, die bei 89° schmelzen und bei 274° unzersetzt sieden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 % der Theorie.

Das so gewonnene reine Tetrachlororthoxylol wird nach der Vorschrift von Gabriel und Pinkus[1]) durch Einwirkung von Hydrazin in Phtalazin übergeführt. Diese Umwandlung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Gabriel und Pinkus erhitzten um zum Phtalazin zu gelangen ein Gemenge von 70 g Wasser, 10 g Tetrachlor-

[1]) Ber. **26**, 2210.

orthoxylol und 14 ccm. wässeriger Hydrazinlösung, welche 3,2 g N_2H_4 enthielt, zwei Stunden lang im Schiessrohr auf 150°. Der Rohrinhalt, eine schwach gelbe Lösung, wurde von geringen Mengen eines schwarzen Harzes abfiltriert und mit festem Kali versetzt, wobei eine Emulsion entstand, die mehrmals mit Aether ausgezogen wurde. Der ätherische Auszug wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb ein braunes Oel zurück, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde in kaltem Wasser gelöst und hierauf von den in Wasser unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert. Die filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft, wobei man das Chlorhydrat des Phtalazins als krystallinische Kruste gewann, die durch Umkrystallysieren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde.

Gabriel und Pinkus geben bei Beschreibung dieser Methode[1]) an, dass bei derselben zahlreiche Röhren durch Explosion verloren gehen. Man kann jedoch derartige Verluste auf ein Minimum reduzieren, wenn man die Röhren nur mit der Hälfte der von Gabriel und Pinkus angewendeten Substanzmengen beschickt. Von 30 Bombenröhren ist mir bei Beobachtung dieses Umstandes nur eine einzige explodiert.

Das Phtalazin selbst wird aus dem Chlorhydrat durch Kali abgeschieden und durch wiederholtes Ausziehen mit Benzol gewonnen. Die Reinigung der Base erfolgte durch Umkrystallisieren aus warmem Aether. Man erhält es auf diese Weise in schwach gelblichen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

Durch Reduktion des Phtalazins mit Zink und Salzsäure erhält man das Orthoxylylendiaminchlorhydrat. Diese Darstellungsmethode wird ebenfalls von Gabriel und Pinkus beschrieben.

---

[1]) Ber. **26**, 2210.

Eine Lösung von 1 g Phtalazin in 15 ccm. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 wurde unter Kühlung mit Leitungswasser allmählig mit Zinkstückchen bis zum Aufhören der Gasentwicklung versetzt. Dann fügt man Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds hinzu und schüttelt 2—3 mal mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches mit konzentrierter Salzsäure abgedampft, das feste Chlorhydrat des Orthoxylylendiamins liefert. Da das Salz Krystallwasser enthält, empfiehlt es sich dasselbe mehrere Tage bei einer Temperatur von ca. 120° stehen zu lassen.

Aus dem so gewonnenen Orthoxylylendiaminchlorhydrat suchte ich das Azimidoxylol, analog dem Ladenburg'schen Azimidotoluol durch Einwirkung von salpetriger Säure resp. von Natriumnitrit zu erhalten, was mir auch gelang. Ich wendete nachstehende Methode an:

2 g Xylylendiaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure angesäuert. Die Lösung wird durch eine Kältemischung stark gekühlt und hierauf eine ebenfalls gekühlte konzentrierte Natriumnitritlösung in kleinen Portionen zugefügt. Die Reaktion tritt sofort ein und verläuft, falls man nicht mit sehr kalten Lösungen arbeitet, ausserordentlich stürmisch. Man fügt, nach mehrfachem Umschütteln, solange neue Natriumnitritlösung zu, als eine Gasentwicklung zu bemerken ist. Es ist ratsam hierauf das Gefäss, in welchem man die Reaktion durchgeführt hat, aus der Kältemischung herauszunehmen und mehrere Stunden lang bei gelegentlichem Umschütteln stehen zu lassen, bis die Flüssigkeit ungefähr Zimmertemperatur erreicht hat. Die Ausbeute, die sonst nur etwa 50 % der Theorie beträgt, wird hierdurch etwas besser.

Das Reaktionsprodukt bildet gelbbraune Flocken, die sich leicht zusammenballen und hierauf abgesaugt werden. Man wäscht mehrfach mit kaltem Wasser und löst die braunen Flocken in wenig Chloroform. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt ein braunes Oel zurück, welches zunächst in heissem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten

dieser Lösung erhält man dunkelbraune Krystalle, welche bei nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser vollständig reines

Azimid-*o*-xylol

in farblosen, feinen Nadeln liefern, deren Schmelzpunkt zu 86° gefunden wurde.

Die Analyse dieser Base ergab, dass sie analog den von Ladenburg gefundenen Basen aus Azimidobenzol und Azimidotoluol zusammengesetzt ist.

Nachstehend die Analysenresultate:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9N_3$	
C % 65,30	65,46
H % 6,09	6,21
N % 38,61	38,94

Das Azimid-*o*-xylol ist in den verschiedensten Lösungsmitteln leicht löslich. In Chloroform löst es sich sofort und bleibt nach dem Abdampfen als Oel zurück. Im Aether ist es etwas schwerer löslich; auch nach dem Abdampfen des Aethers erhält man das Azimid-*o*-xylol stets nur als Oel. Es hat daher den Anschein als ob das Azimid-*o*-xylol mit Chloroform und Aether Additionsprodukte bildet, da es nicht gelang, aus den erwähnten Lösungsmitteln die Base in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass auch das Azimidotoluol ein gleiches Verhalten zeigt. Nölting, der diesen Körper genau untersuchte, hat bezüglich desselben die gleiche Vermutung ausgesprochen[1]).

Gut ausgebildete grosse Krystalle der Base erhält man, wenn man siedendes Toluol als Lösungsmittel anwendet und stark eindampft. Aus dem zurückbleibenden braunen Oel bilden sich bis 0,5 cm. grosse isolierte Krystallindividuen, die mit gekühltem Toluol gewaschen werden, worauf sie

[1]) Ber. 20, 3001.

hellgelb erscheinen. In heissem Benzol ist die Base viel weniger löslich als in heissem Toluol. Die aus heissem Toluol ausgeschiedenen Krystalle bilden grosse toluolhaltige Prismen, die an der Luft und im Vakuum sehr leicht verwittern.

Wenn man das Azimid-*o*-xylol ganz rein erhalten will, löst man es in wenig heissem Wasser, aus welchem es beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln ausfällt. Nimmt man einen grossen Ueberschuss an Wasser oder kocht man einige Zeit, so kann es vorkommen, dass man die ölige Modifikation der Base erhält, die in feinen, beim Erkalten erstarrenden Tröpfchen ausfällt. Durch nochmaliges Umkrystallisieren gelingt es jedoch meistens die ölige Modifikation wieder in die krystallisierte überzuführen.

In verdünnter Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst sich das Azimid-*o*-xylol schon bei mässigem Erwärmen. In konzentrierter Salzsäure ist es sofort, schon in der Kälte löslich. Das

Azimid-*o*-xylolchlorhydrat

lässt sich aus dieser Lösung nur sehr schwer isolieren. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade tritt nämlich anscheinend eine teilweise Zersetzung des Salzes ein. Mehrfache Analysen brachten wohl annähernde, aber doch ungenaue Resultate. Ein reineres Produkt erhält man durch starkes Einengen der salzsauren Lösung im Vakuumexsikkator, doch auch nach dieser Methode kann das salzsaure Salz nicht analysenrein dargestellt werde. Infolgedessen wurde das

Platindoppelsalz des Azimid-*o*-xylols

zur Analyse benutzt. Dasselbe wurde durch Fällung der konzentrierten salzsauren Lösung des Azimid-*o*-xylols mit wässeriger Platinchloridlösung schon in der Kälte als krystallinischer Niederschlag erhalten. Um es zu reinigen wurde es zunächst aus heissem Wasser, dem etwas Salzsäure

zugesetzt war, umkrystallisiert und dann mit kaltem salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Um vollständig sicher zu gehen, wurde das Platindoppelsalz nochmals aus einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert. Ich erhielt es nach dieser Methode in schönen goldgelben Nadeln.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8H_9N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
Pt % = 27,49	27,54

Erwähnt sei noch die Bildung eines

Goldsalzes des Azimid-*o*-xylols

das analog dem Platinsalz gewonnen wurde. Eine Analyse des Goldsalzes liess sich jedoch mit Rücksicht auf die sehr geringe Menge des Präparats nicht durchführen.

Auch die Bildung eines bromwasserstoffsauren Salzes des Azimid-*o*-xylols und eines Azimid-*o*-xylolsulfates konnte beobachtet werden. Das erstere erhielt man durch Lösung der Base in Bromwasserstoffsäure und Einengung der Lösung im Vakuumexsikkator in feinen, weissen, stark wasseranziehenden und daher leicht zerfliesslichen Nadeln.

Das Sulfat des Azimid-*o*-xylols

wurde durch Lösen der Base in heisser, verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung gewonnen. Es konnte nicht in trocknem Zustande unzersetzt erhalten werden und besteht, ähnlich wie das schwefelsaure Salz des Azimidotoluols, das von Ladenburg schon im Jahre 1876 gefunden und eingehend beschrieben wurde[1]), wahrscheinlich nur bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure.

[1]) Ber. **9**, 220.

Einwirkung von Anisaldehyd auf Orthoxylylendiamin.

Die meisten Aldehyde wirken bekanntlich schon bei einfachem Durchschütteln mit der salzsauren Lösung eines Orthodiamins auf das letztere ein. Es ist dies eine vielfach angewendete Methode, die schon im theoretischen Teil dieser Arbeit ausführlich besprochen wurde und welche wir Ladenburg verdanken[1]. Die Einwirkung von Anisaldehyd erfolgt jedoch merkwürdigerweise nicht so einfach, wenn das salzsaure Salz des Orthodiamins vorliegt; sie erfolgt vielmehr erheblich rascher und intensiver, wenn das freie Orthodiamin in Lösung vorhanden ist.

Aus diesem Grunde wurde das folgende Verfahren benutzt, um eine Kondensation des Orthoxylylendiamins, dessen Darstellung schon an anderer Stelle dieser Arbeit ausführlich beschrieben wurde, mit Anisaldehyd durchzuführen.

4 gr. Orthoxylylendiaminchlorhydrat werden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Zu dieser Lösung, welche nun das Orthoxylylendiamin als freie Base enthält, wird die zwei Molekülen entsprechende Menge (ca. 5 gr.) Anisaldehyd zugesetzt und das Gemisch hierauf kräftig durchgeschüttelt. Es empfiehlt sich, um eine gute Ausbeute zu erzielen, die Lösung mehrere Stunden stehen zu lassen und das Durchschütteln jede halbe Stunde zu wiederholen. Hierbei scheidet sich die Base in ihrer amorphen Modifikation als ein feines schmutzigweisses Pulver aus, welches auf der Nutsche abgesaugt wird. Da es jedoch vorkommt, dass die Base sich wieder löst respektive sich so fein verteilt, dass ein Abfiltrieren unmöglich ist, so empfiehlt es sich vor dem Absaugen noch etwas frische konzentrierte Sodalösung zuzusetzen, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert. Nach dem Absaugen wird die Base aus siedendem Alkohol umkrystallisiert

[1]) Ladenburg, Ber. 9, 1590.

Man erhält sie auf diese Weise in sehr feinen Nadeln, die sich in Alkohol verhältnismässig leicht, in Wasser etwas schwerer lösen und bei 110° schmelzen.

Die Analyse dieser Base, welche als

Xylanisaldehydin

zu bezeichnen ist, ergab nachstehendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{24}N_2O_2$	
C % = 77,40	77,21
H % = 6,42	6,54

Die Base löst sich leicht in verdünnter und in konzentrierter Salzsäure. Das

salzsaure Salz

ist jedoch nicht sehr beständig. Es zersetzt sich schon, wenn man die salzsaure Lösung der Base eindampft. Zur Analyse wurde daher das beständigere

Platindoppelsalz

angewendet, das man aus der stark salzsauren Lösung der Base durch Fällen mit wässeriger Platinchloridlösung sofort erhält. Das Platindoppelsalz wird, um es zu reinigen, in wenig heissem Wasser gelöst, aus welchem es beim Erkalten in feinen, goldgelben Nadeln ausfällt. Dieselben schmelzen nicht unzersetzt; es tritt vielmehr bei ca. 180° Bräunung ein und bei ca. 230° ist die Zersetzung eine vollständige. Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab nachstehendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{24}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt % = 17,08	16,89

Das Golddoppelsalz

der Base wurde bereits in der Kälte durch Fällen der salzsauren Lösung mit wässeriger Goldchloridlösung als feinverteilte ölige Ausscheidung erhalten. Es entstand zunächst eine Trübung, die sich als eine Emulsion von Oeltröpfchen erwies, welche jedoch selbst bei mehrtägigem Stehen nicht erstarrten. Von einer Analyse wurde mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute abgesehen.

Das Pikrat

wurde aus der alkoholischen Lösung der Base durch Fällen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung erhalten. Es fiel sofort in grossen, gelben Flocken aus. Diese wurden abgesaugt und in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten wurde das Salz in gut ausgebildeten, hellgelben Krystallen erhalten. Es zersetzt sich bei etwa 210° ohne zu schmelzen. Das Salz ist in Alkohol verhältnismässig leicht, in Wasser etwas schwerer löslich. In Aether ist es unlöslich. Die Analyse des Pikrats ergab einen um ca. ein Prozent zu geringen Stickstoffgehalt. Eine Wiederholung der Analyse zeigte ein ähnliches Resultat. Auch weitere Versuche es durch vorsichtiges Umkrystallisieren und durch Trocknen im Vakuumexsikkator in analysenreinem Zustande zu erhalten, mussten als gescheitert betrachtet werden.

Orthotoluylendiamin und Paraoxybenzaldehyd.

Die Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd auf Orthotoluylendiamin resp. auf das Chlorhydrat dieses Körpers erfolgt ganz analog der zuerst von Ladenburg beschriebenen Einwirkung von Benzaldehyd auf Orthotoluylendiaminchlorhydrat. Die Reaktion tritt bereits in der Kälte ein und verläuft so stürmisch, dass man gut tut die Lösung des salzsauren Diamins mittels Kältemischung stark abzukühlen.

Das zur Anwendung gelangende Paraoxybenzaldehyd wird, um die Bildung von Klumpen zu verhüten, in einer Reibschale möglichst fein gerieben und in ganz kleinen Portionen der verdünnten salzsauren Lösung des Diamins zugefügt. Im Uebrigen wendete ich nachstehende Methode an:

5 g Toluylendiaminchlorhydrat werden in 25 ccm. destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung stark gekühlt. Unter ununterbrochener Kühlung wird nach und nach, in ganz kleinen Portionen, die zwei Molekülen entsprechende Menge (6,3 g) des vorher feinst zerriebenen Paraoxybenzaldehyds zugefügt und kräftig umgeschüttelt. Die ganze Masse erstarrt, wenn die genügende Menge des Aldehyds zugesetzt worden ist, zu einem lehmigen Brei, der bei längerem Stehen vollständig fest wird. Der Lehmkuchen wird mit einem Glasstab zerteilt, auf eine grosse Nutsche gespült und abgesaugt. Um das etwa nicht in Reaktion getretene Chlorhydrat des Diamins zu entfernen, wird mit kaltem Wasser gewaschen. Hierauf löst man den lehmigen Brei in möglichst wenig Alkohol und fällt aus dieser Lösung mit Aether, wobei man das salzsaure Salz des Aldehydins

als feinen, rein weissen, pulverförmigen Niederschlag erhält, der abfiltriert und mit Aether nachgewaschen wird.

Das so gewonnene

salzsaure Salz des Paraoxytolylaldehydins

schmilzt nicht unzersetzt. Die Zersetzung erfolgt bei etwa 230–240° unter Schwarzfärbung der Substanz. Es ist in kaltem Wasser schwer, im warmen Wasser etwas leichter löslich. In Alkohol löst es sich ziemlich rasch, während es in Aether fast unlöslich ist.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$	
C % = 68,80	68,69
H % = 5,18	5,36

Die Abscheidung der Base gelingt am besten, wenn man das salzsaure Salz in Wasser löst und eine konzentrierte Sodalösung hinzufügt.

Nach längerem Stehen scheidet sich das

Paraoxytolylaldehydin

als amorphes, weisses Pulver ab, das in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich ist und am besten aus heissem Wasser umkrystallisiert werden kann. Die Base schmilzt bei 192°.

Die Analyse derselben ergab für: $C_{21}H_{18}N_2O_2$

Berechnet:	Gefunden:
C % = 77,30	77,64
H % = 5,52	5,75

Von Salzen des Paraoxybenzaldehydins habe ich zunächst

das Pikrat

dargestellt, indem ich die alkoholische Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzte. Das Pikrat

fällt schon in der Kälte in feinen, hellgelben Blättchen aus. Es zersetzt sich bei ca. 115°. Die Analyse der im Vakuumexsikkator sorgfältig getrockneten Substanz ergab nachstehendes Resultat:

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{18}N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		
$= C_{27}H_{27}N_5O_9$		
	$N\,\% = 12{,}52$	12,12

Auch die

Bildung eines Dibromids

konnte beobachtet werden. Ich erhielt es, indem ich die alkoholische Lösung der Base unter guter Kühlung mit Brom versetzte und die Lösung im Vakuum einengte. Auf diese Weise konnte das Dibromid in feinen hellgelben Schüppchen abgeschieden werden. Die Versuche es aus Alkohol umzukrystallisieren misslangen, weshalb von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Ich beobachtete ferner die Bildung eines schwefelsauren Salzes und eines bromwasserstoffsauren Salzes des Paraoxytolylaldehydins. Das erstere wurde beim Lösen der Base in verdünnter warmer Schwefelsäure durch Eindampfen der Lösung erhalten. Es war mir jedoch nicht möglich dieses Salz, ebenso wie das bromwasserstoffsaure Salz in analysenreinen Zustande zu erhalten. Die bezüglichen Analysen lieferten wohl annähernde, aber keine ganz genauen Resultate. Erwähnt sei nur, dass das schwefelsaure Salz sich bei 190°, das bromwasserstoffsaure Salz bei ca. 212° zersetzt, ohne zu schmelzen.

Von den Metallsalzen des Paraoxytolylaldehydins sei zunächst das

Platindoppelsalz

erwähnt, das aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates durch alkoholische Platinchloridlösung schon in der Kälte

gefällt wurde. Nach längerem Stehen schieden sich wohlausgebildete Nadeln ab, die aus heissem Wasser mit Leichtigkeit umkrystallisiert werden konnten. In Aceton ist das Platinsalz vollständig unlöslich. Es zersetzt sich zwischen 225° und 235° ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab für:

$$(C_{21}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 18,27	17,98.

Das Goldoppelsalz

wurde ganz analog dem Platindoppelsalz schon in der Kälte durch Fällen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit alkoholischer Goldchloridlösung gewonnen. Es fällt in purpurroten, prachtvoll schimmernden Blättchen aus, die aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden können und dann hellgelb erscheinen. In Wasser ist es sehr schwer löslich, ebenso in Aether. Bei etwa 185° zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Das Quecksilberdoppelsalz

erhielt ich durch Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Merkurichloridlösung. Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich hierbei in feinen Oeltröpfchen ab, die sich nach und nach zu einem grossen Tropfen zusammenballen. Selbst bei mehrtägigem Stehen konnten jedoch aus diesem Tropfen keine Krystalle erhalten werden.

Versuche das Quecksilberdoppelsalz in Lösung zu bringen scheiterten daran, dass sich das erhaltene Oel beim Erwärmen teilweise zersetzte.

Orthotoluylendiamin und Salicylaldehyd.

Wie ich schon im theoretischen Teil dieser Arbeit erwähnte, habe ich auch die Einwirkung von Salicylaldehyd auf Orthotoluylendiamin zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht. Ich wendete auch bei dieser Kondensation die einfache Ladenburg'sche Methode zur Darstellung der Aldehydine an. Durch direkte Einwirkung von Salicylaldehyd auf das Chlorhydrat des Orthotoluylendiamins erhielt ich einen Körper, der den salzsauren Salzen der Aldehydine vollständig entspricht und auch in seinem chemischen Verhalten den bisher bekannten Vertretern dieser Körperklasse ganz analog ist.

Die Einwirkung des Salicylaldehyds auf Orthotoluylendiaminchlorhydrat erfolgt ebenso wie die des Paraoxybenzaldehyds schon in der Kälte und verläuft ziemlich stürmisch. Aus diesem Grunde muss bei Durchführung der Reaktion ebenfalls mit starker Kühlung durch Kältemischung gearbeitet werden. Im übrigen geht die

Darstellung der Salicyltolylaldehydins

genau in derselben Weise vor sich, wie die vorher besprochene Darstellung des Paracxytolylaldehydins. Es sei jedoch von vornherein bemerkt, dass die Ausbeute bei Anwendung von Salicylaldehyd eine bedeutend bessere ist, als bei Anwendung von Paraoxybenzaldehyd.

Wenn es nicht darauf ankommt besonders gute Ausbeute zu erhalten, so empfehle ich die Anwendung nach-

stehenden Verfahrens, das hauptsächlich darauf beruht, dass die bei der Bildung des Salicyltolylaldehydins wie bei jeder ähnlichen Reaktion auftretenden grösseren oder geringeren Mengen von „Aldehydschmieren“ schon in Wasser von ca. 35—40° löslich sind, bei welcher Temperatur das Chlorhydrat des Salicyltolylaldehydins sich nur in geringer Menge löst, während es in siedendem Wasser leicht und schnell zu lösen ist.

10 g Orthotoluylendiaminchlorid werden in ca. 50 ccm. Wasser gelöst und und die in einem ca. 250 ccm. fassenden Kölbchen befindliche Lösung durch eine Kältemischung stark gekühlt. Auf das Kölbchen setzt man einen kleinen Schütteltrichter auf, der die zwei Molekülen entsprechende abgewogene Menge des Salicylaldehyds enthält. Man lässt das Salicylaldehyd unter steter Kühlung und wiederholtem Umschütteln tropfenweise zufliessen. Es entsteht sofort ein rotgelber, lehmiger Brei. Nach mehrstündigem Stehen saugt man auf einer Nutsche gründlich ab und presst schliesslich den erhaltenen Lehmkuchen, den man hierauf in ein geräumiges Becherglas bringt, mit einem Glasstab etwas zerteilt und dann mit 100 ccm. schwach salzsäurehaltigem Wassers übergiesst. Erwärmt man das Gemisch nun vorsichtig zunächst auf ca. 25—30 Grad, so geht ein Teil der dunkelroten bis braunen „Aldehydschmieren“ in Lösung, ein anderer Teil schwimmt als Oelschicht auf dem Wasser. Man entfernt die Oelschicht durch Abgiessen und filtriert den am Boden des Gefässes befindlichen grösstenteils noch unveränderten Lehmbrei, der nur bedeutend heller geworden ist, nochmals auf der Nutsche ab. Nach gründlichem Absaugen und Abpressen wird das dann schon weisse Material in einer grossen Schale ausgebreitet und bei etwas über 100° getrocknet. Hierauf löst man in möglichst wenig Alkohol und fällt mit Aether. Man erhält auf diese Weise

das Chlorhydrat des Salicyltolylaldehydins

als schneeweisses Pulver, das sich unter dem Mikroskop als krystallinisch erweist.

Wie schon aus der angegebenen Darstellungsmethode hervorgeht, ist dieses Salz in kaltem und mässig warmen Wasser schwer löslich. In Alkohol und in siedendem Wasser löst es sich verhältnismässig leicht. In Aether ist es fast unlöslich.

Das salzsaure Salz verträgt eine Erhitzung bis etwa 250°, ohne sich zu zersetzen. Bei etwa 260° färbt es sich schon ziemlich dunkel und bei etwa 280° erfolgt die vollständige Zersetzung, ohne dass man ein Schmelzen beobachten kann.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab nachstehendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{18}N_2O_2HCl$	
C % = 68,80	68,69
H % = 5,18	5,53

Um aus dem salzsauren Salz die Base abzuscheiden, wird dasselbe in wenig Alkohol gelöst und mit konzentrierter Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich die Base in ganz feinen, weissen Krystallen auf dem Boden des Gefässes ab. Die Abscheidung ist erst nach etwa 24 Stunden eine vollständige. Man filtriert ab und krystallisiert aus heissem Wasser um, wobei man die Base in feinen weissen Blättchen erhält.

Der Schmelzpunkt der Base wurde bei 221° gefunden.

Die Analyse ergab für $C_{21}H_{18}N_2O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C % = 77,30	76,96
H % = 5,52	5,88

Von den Salzen des Salicyltolylaldehydins habe ich zunächst

das Platindoppelsalz

dargestellt. Ich erhielt es schon in der Kälte durch Fällen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit alkoholischer Platinchloridlösung in prachtvoll schimmernden Blättchen, die sich aus heissem Wasser nicht umkrystallisieren liessen, da sie sich wohl in Wasser lösten, beim Erkalten jedoch nur in geringen Mengen und in winzigen Krystallen wieder ausfielen. Hingegen lässt sich das Platindoppelsalz aus heissem Alkohol leicht umkrystallisieren und reinigen. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen beim Erhitzen über 260°. Die Zersetzung tritt ausserordentlich langsam ein.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab nachstehendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{21}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
$Pt\,\% = 18{,}27$	18,08

Von den übrigen Salzen ist zunächst

das Golddoppelsalz der Salicyltolylaldehydins

zu erwähnen, welches man, analog dem isomeren Golddoppelsalze des Paraoxytolylaldehydins durch Fällen der alkoholischen Goldchloridlösung bei längerem Stehen anhält. Es krystallisiert in feinen, hellgelben Nadeln, die Erhitzen bis auf 205° vertragen ohne sich zu zersetzen. Wenn diese Temperatur überschritten wird, tritt zunächst eine Bräunung der Substanz, später eine vollständige Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab für

$C_{21}H_{19}N_2O_2 \cdot Cl_4Au$:

Berechnet:	Gefunden:
$Au\,\% = 29{,}40$	29,12

Auch ein

Quecksilberdoppelsalz des Salicyltolylaldehydins

wurde beobachtet. Es bildete sich, ganz analog dem Quecksilberdoppelsalz des Paraoxytolylaldehydins, in Form von feinen Oeltröpfchen, wenn man zur wässerigen Lösung des salzsauren Salicyltolylaldehydins eine wässerige Merkurichloridlösung zusetzte. Da die Versuche, es in reiner krystallisierter Form zu erhalten, mislangen, musste von einer Analyse abgesehen werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein Pikrat des Salicyltolylaldehydins anscheinend nicht existiert. Jedenfalls ergaben die diesbezüglichen Versuche ein negatives Resultat.

Lebenslauf.

Zu Mährisch-Ostrau in Oesterreich als Sohn des Professors der dortigen Landesoberrealschule, Alois Schwarz und seiner Ehefrau Hedwig (geb. Neumann) am 12. Juni 1882 geboren, besuchte ich von meinem sechsten bis zu meinem zehnten Lebensjahr die Volksschule und hierauf die Landesoberrealschule zu Mährisch-Ostrau, welche ich nach abgelegtem Abiturium im Juli 1899 verliess. Im Oktober 1899 wurde ich bei der chemischen Abteilung der Technischen Hochschule zu Brünn inskribiert, wo ich bis Ablauf des Sommersemesters 1900 blieb. Ein längerer Autenthalt in Hamburg, in welcher Stadt ich in einem Handelslaboratorium tätig war, veranlasste mich meine Studien im deutschen Reiche fortzusetzen. Ich liess mich im Wintersemester 1900/01 an der Universität Leipzig immatrikulieren, wo ich bis Ende des Sommersemesters 1902 blieb und im Juni d. Jahres das anorganische Verbandsexamen bestand. Im Sommer 1902 war ich im Stahlwerk Grossenbaum bei Düsseldorf der Firma „Hahn'sche Werke Aktiengesellschaft" als Betriebchemiker tätig, ging jedoch schon im November desselben Jahres nach Berlin, und legte daselbst im Februar 1903 das organische Verbandsexamen ab. Im Sommersemester 1903 war ich an der Berliner Universität inskribiert und beschäftigte mich speziell mit Gährungs-Chemie. Im Wintersemester 1903/4 liess ich mich an der Universität Breslau immatrikulieren, wo ich bis zur Beendigung meiner Studienzeit blieb.

Von selbständigen fachlichen Publikationen habe ich die nachstehende der Oeffentlichkeit übergeben:

Die Chemische Industrie auf der Düsseldorfer Ausstellung, Leipzig 1902 bei G. Wittrin.

Thesen.

1. Die Existenz des Isoconiins ist durch die letzten Arbeiten Ladenburgs als sicher erwiesen.
2. Die Ausbeute bei der Bierfabrikation ist vom Eiweissgehalt der Gerste abhängig.
3. Das Vorkommen von gediegenem Selen in der Natur ist noch nicht mit Sicherheit erwiesen.